

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-155827

(43)Date of publication of application : 28.05.1992

(51)Int.Cl.

H01L 21/31  
H01L 21/304

(21)Application number : 02-280792

(71)Applicant : TOKYO ELECTRON LTD  
TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 19.10.1990

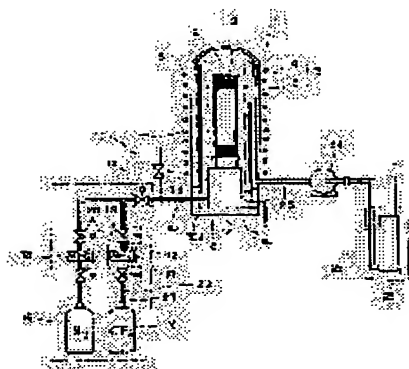
(72)Inventor : NIINO REIJI  
IMAMURA YASUO  
MIKATA YUICHI  
MIYAZAKI SHINJI  
MORIYA TAKAHICO  
OKUMURA KATSUYA

## (54) CLEANING METHOD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To clean up the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film stuck to the inside of a process vessel efficiently and safely within a short time by a method wherein the cleaning gas containing diluted ClF<sub>3</sub> is fed to the process vessel in the state kept at the temperature exceeding 450° C but slightly lower than the temperature to form the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film.

CONSTITUTION: After finishing the formation of a film, the process gas inside a reaction vessel 2 is exhausted by hydrogen purging or nitrogen purging etc., to bring about the state at atmospheric pressure and then a wafer boat 9 is unloaded from the reaction vessel 2. At this time, the temperature inside the reaction vessel 2 is kept at the film formation process temperature. Next, the reaction vessel 2 is sealed up by a cap part 6 and then a cleaning gas is fed from a gas leading-in pipe 10 to the reaction vessel 2 at the temperature of about 550° C-650° C slightly lower than the process temperature. Before starting the cleaning process, respective feeding flow rates of ClF<sub>3</sub> gas and N<sub>2</sub> gas contained in the cleaning gas are previously adjusted by mass flow controllers 17, 18. Furthermore, it is recommended that the pressure inside the reaction vessel 2 is to be set up within the range not exceeding 5.0Torr.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-155827

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月28日

H 01 L 21/31  
21/3043 4 1 B  
G8518-4M  
8831-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 クリーニング方法

⑯ 特 願 平2-280792

⑰ 出 願 平2(1990)10月19日

⑱ 発 明 者 新 納 礼 二 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 東京エレクトロン株式会社内

⑱ 発 明 者 今 村 靖 男 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 東京エレクトロン株式会社内

⑱ 発 明 者 見 方 裕 一 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 出 願 人 東京エレクトロン株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑲ 出 願 人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁理士 須山 佐一 外1名

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

クリーニング方法

## 2. 特許請求の範囲

被処理物を収容し、該被処理物に処理を施す処理容器の内部に付着したSi、N、系被膜を除去クリーニングするに際し、

前記処理容器内を前記Si、N、系被膜を形成する温度よりも若干低い温度でかつ450℃以上に保った状態で、該処理容器内に希釈されたClF<sub>3</sub>を含むクリーニングガスを供給して、該反応容器内に付着したSi、N、系被膜を除去することを特徴とするクリーニング方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、クリーニング方法に関する。

(従来技術)

従来から、半導体デバイスの製造工程において、半導体ウエハ等の被処理基板へのシリコンナ

イトライド被膜を減圧CVDや常圧CVD等によって成膜することが行われている。

このようなSi、N、系被膜の成膜工程では、石英等からなる反応容器の周囲に加熱用ヒータを配置して構成された熱処理装置が一般的に用いられており、例えば所定温度に保持された反応容器内にウエハポートに収納された多数枚の半導体ウエハをローディングした後、SiH<sub>4</sub>やSiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等の反応性ガスを反応容器内に導入することによって、Si、N、系被膜の成膜処理が行われる。なお、半導体ウエハのロード・アンロードは、通常、処理温度近傍の温度に保持された反応容器に対して行われる。

ところで、上記したような成膜工程を実施すると、熱処理装置の反応容器やその他石英治具類等にもSi、N、系被膜が被着する。この反応容器等に被着したSi、N、系被膜は、膜厚が増加すると剥離して飛散し半導体ウエハに付着して、半導体ウエハの歩留り低下要因等となるため、通常は、ある頻度で反応容器内の温度を常温付近まで降温

した後、反応容器や石英治具類等を取り外し、ウェット洗浄することによって $Si_3N_4$ 系被膜を除去することが行われている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上述したようなウェット洗浄による熱処理装置のクリーニング法では、反応容器内温度の昇降温や反応容器等の取り外し等に伴う装置停止時間が非常に長い、熱処理装置の稼働効率を低下させてしまうという問題があった。

また、熱処理装置においてもロードロックシステムのように、反応容器内やローディング部を常に真空保持することが考えられており、このような場合には、クリーニング対象物を容易に取り出すことができなくなるという問題がある。また、半導体ウエハの大口徑に伴い装置が大型化した場合、同様な問題を有する。

一方、最近になって装置内にエッチングガスを流してクリーニングを行う方法が用いられ始めており、特に CIP<sub>2</sub>を用いるとプラズマ状態にしながらもクリーニングを行えることが報告されてい

きた。CIP<sub>2</sub>を含むクリーニングガスを供給することにより、反応容器のエッチングを抑えながら該反応容器内に付着した $Si_3N_4$ 系被膜を除去することを特徴としている。

(作用)

本発明のクリーニング方法においては、例えば 550℃～650℃という処理温度より若干低い温度に処理容器内を保った状態で、CIP<sub>2</sub>を含むクリーニングガスを導入することによって、処理容器内のクリーニングを行うため、 $Si_3N_4$ 系被膜を効率よく除去することが可能であると共に、処理容器内温度の若干の変更で、成膜等の処理工程とクリーニング工程とを連続して行うことが可能となる。よって、クリーニングに伴う装置停止時間を大幅に低減することが可能となる。また、

CIP<sub>2</sub>が例えば10～50体積%の範囲で含まれるクリーニングガスを使用するため、上記したような温度状態の処理容器内に CIP<sub>2</sub>を含むクリーニングガスを供給しても、エッチング効果を維持した上で処理容器等へのダメージを抑制することがで

る。しかしながら、CIP<sub>2</sub>は反応性が高いため、400℃以上で使用することは行われず、通常クリーニングは 400℃以下で行われている。従って、400℃以上特に 600℃以上で成膜を行う工程においては、CIP<sub>2</sub>クリーニングを行うためには装置内の温度を 400℃以下まで降温しなければならず、長時間のクリーニングとなっていた。

本発明は、このような課題に対処するためになされたもので、処理容器内に付着した $Si_3N_4$ 系被膜のクリーニングを、短時間で効率よくかつ安全に実施することを可能にしたクリーニング方法を提供することを目的としている。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

すなわち本発明のクリーニング方法は、被処理物を収容し、該被処理物に処理を施す処理容器の内部に付着した $Si_3N_4$ 系被膜を除去クリーニングするに際し、前記処理容器内を前記 $Si_3N_4$ 系被膜を形成する温度よりも若干低い温度でかつ 450℃以上に保った状態で、該処理容器内に希釈

きる。

(実施例)

以下、本発明方法をバッチ式縦型熱処理装置のクリーニングに適用した実施例について、図面を参照して説明する。

第1図に示すように、縦型熱処理装置1は処理容器例えば2重管構造の反応容器2を有しており、この反応容器2は、例えば石英によって形成された外筒3と、この外筒3内に同心的に所定の間隔を設けて収容された、例えば石英からなる内筒4とから構成されている。また、反応容器2の周囲には、この反応容器2を囲繞する如く加熱ヒータ5および図示を省略した断熱材等が配置されている。

上記反応容器2下方の開口部2aは、円盤状のキャップ部6により密閉されるよう構成されており、このキャップ部6上に設置された保温筒7の上方に、被処理物である複数の半導体ウエハ8が所定のピッチで積層収容された例えば石英からなるウエハポート9が搭載される。これらウエハが

ート9、保温筒8およびキャップ部6は、図示を省略した昇降機構によって、一体となって反応容器2内にローディングされる。

また、反応容器2の下端部には、ガス導入管10がガス吐出部10aを内筒4内に直線的に突出させて設けられている。上記ガス導入管10には、反応ガス供給系11とクリーニングガス供給系12とが接続されており、これらの切替えはバルブ13、14で行われる。

上記クリーニングガス供給系12は、エッチングガス源である  $\text{ClF}_3$  ガス供給部15と、希釈用のキャリアガス例えば  $\text{N}_2$  ガス供給部16とを有しており、それぞれマスフローコントローラ17、18およびバルブ19、20等を介してガス導入管10に接続されている。そして、上記マスフローコントローラ17、18で、 $\text{ClF}_3$  ガスおよび  $\text{N}_2$  ガスそれぞれの供給流量を調節することによって、 $\text{ClF}_3$  濃度が所定濃度に希釈されたクリーニングガスがガス導入管10側に供給される。また、 $\text{ClF}_3$  ガス供給部15側の配管系21には、

テープヒータ22が巻装されており、 $\text{ClF}_3$  ガスが配管内で再液化することを防止している。

また、反応容器2内にガス導入管10を介して導入されたガスは、反応容器2の下端部の外筒3と内筒4との間隙に開口された排気管23を介して真空ポンプ24へと排出される。

なお、上記真空ポンプ24としては、オイルフリーのドライポンプを用いることが好ましい。これは、クリーニングガスとして  $\text{ClF}_3$  を用いているため、ポンプオイルの劣化やオイル中に混入した塩素やフッ素によるポンプ本体の劣化を招く可能性が高いためである。

また、ポンプ24から排出された  $\text{ClF}_3$  を含むガスは、有害、危険なガス成分を除害装置25により取り除き排気される。除害装置25には、有害、危険なガスを吸着または分解する薬剤の入った筒26が収納されている。

次に、上記縦型熱処理装置を用いたシリコンナイトライド被膜の成膜工程と、反応容器内のクリーニング工程について説明する。

まず、成膜工程を説明する。処理温度例えば  $800^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$  程度の温度に加熱された反応容器2内に、多数枚の8インチ径の半導体ウエハ8を収容したウエハポート9をローディングし、キャップ部6によって反応容器2を密閉する。次いで反応容器2内を例えば  $1 \times 10^{-3}$  Torr程度に減圧した後、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{NH}_3$  等の処理ガスをガス導入管10から所定流量供給し、例えば1.0 Torr程度の真空度に保持しながら、半導体ウエハ8への  $\text{Si}_3\text{N}_4$  被膜の成膜処理を行う。この際、クリーニングガス供給系12側の切替えバルブ14は、閉状態とされている。

上記成膜処理を終了した後は、水素バージや窒素バージ等を行って、反応容器2内の処理ガスを除去し、無害な雰囲気常圧状態とした後、ウエハポート9を上記反応容器2からアンローディングする。この際、反応容器2内の温度は、上記成膜処理温度を維持する。

次に、キャップ部6によって反応容器2を密閉し、上記処理温度よりも若干低い温度すなわち

$550^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$  程度の温度にされた反応容器2内に、クリーニングガスをガス導入管10から供給し、反応容器2内に付着した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  系被膜の除去処理を行う。第2図に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{SiO}_2$  のエッチングレートの温度依存性を示す。

上記クリーニング条件は、温度が  $550^\circ\text{C}$  より低い場合には、十分なエッチングレートが得られず、 $850^\circ\text{C}$  より高い場合には、反応容器の石英のエッチングレートが高くなり  $\text{Si}_3\text{N}_4$  系被膜も十分なエッチングレートが得られないと共に、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  系被膜のエッチングレートに対する石英のエッチングレートの割合が大きくなるため、反応容器2等に対するダメージも大きくなる。

このクリーニング処理に先立って、予めクリーニングガス中の  $\text{ClF}_3$  濃度が10～50体積%となるように、 $\text{ClF}_3$  ガスおよび  $\text{N}_2$  ガスそれぞれの供給流量をマスフローコントローラ17、18で調節しておく。上記クリーニングガス中の  $\text{ClF}_3$  濃度が10体積%未満では、上記したような高温下での処理によってもエッチングレートが小さすぎ、

また50体積%を超えると、反応容器2等に対するダメージが大きくなりすぎる。

また、反応容器2内の圧力は、5.0Torr以下の範囲に設定することが好ましい。これは、反応容器2内の圧力が高いほど反応容器2等に対するダメージが大きくなるためである。そこで、上記反応容器2内の温度およびクリーニングガス中のCIF<sub>3</sub>濃度や真空ポンプ24の排気能力を考慮した上で、反応容器2内の圧力は上記した範囲とすることが好ましい。

このように、550℃～650℃の温度に加熱された反応容器2内に、CIF<sub>3</sub>濃度が10～50体積%のクリーニングガスを導入し、反応容器2内のクリーニングを行うことによって、反応容器2等に対してダメージを与えることなく、十分なエッチングレートで付着したシリコンナイトライド被膜を除去することができる。また、反応容器2内温度を550℃～650℃という処理温度より若干低い温度に設定しているため、成膜工程およびクリーニング工程間の移行の際に、反応容器2内の温

あった。また、石英治具表面の粗さもウエット洗浄と比較してほとんど増加せず、上記クリーニングを実施しても反応容器等に対してほとんどダメージを与えることがないことが判明した。

このように、本発明によれば、プラズマレスにてクリーニングを実行できるので、容器内を全面均一にクリーニングできる。プラズマクリーニングの場合には、バッチ処理のような大容量の処理容器内壁面全面の処理は、プラズマを内壁面全面に立たせる必要があり問題があった。しかし、本発明の処理によれば、このような問題を生じることなく均一なクリーニングが行える。また、本発明のクリーニング方法によれば、反応容器に対して悪影響を及ぼすことなく、短時間にかつ効率よく反応容器等に付着したSi、N<sub>x</sub>系被膜を除去することが可能である。

なお、上記実施例において、クリーニングガスの供給は、パルス的（間欠的）に供給してもよいし、適宜処理容器内で乱流が生じるように供給してもよい。

度をあまり昇降温する必要がなく、400℃以下でクリーニングすること比べ、クリーニングに要する時間を大幅に短縮することができる。よって、熱処理装置の稼働効率の向上が図れる。

また、装置構造は、ガス導入管10のガス吐出部10aを内筒4内に直線的に突出させているため、保温筒8にクリーニングガスが当たり、反応容器2内でクリーニングガスの乱流が起こり、ガス導入管10と対向する部分のクリーニングも十分に行うことができる。

次に、上記したクリーニング方法による反応容器等に対するダメージを評価した結果について説明する。

まず、模擬的にシリコンナイトライド被膜を5μmの膜厚で成膜した石英治具に対して、630℃に加熱した1.5Torrの炉内で、CIF<sub>3</sub>濃度を20体積%に調整したクリーニングガス（キャリアガス：N<sub>2</sub>）で80分のクリーニングを実施したところ、シリコンナイトライド被膜はほぼ完全に除去でき、かつ石英治具の厚さ減少量は6～7μmで

さらに、上記実施例において、処理容器内への少なくともクリーニングガス供給期間、処理容器に超音波を印加するとさらに迅速に処理できる。この超音波の印加も強弱をつけると、さらに高速クリーニングが可能になる場合がある。

なお、上記実施例においては、成膜処理に適用した例について説明したが、除去処理例えばエッチング処理、アッシング処理等の処理により、処理容器内にSi、N<sub>x</sub>系被膜が付着した場合にも効果がある。

#### 【発明の効果】

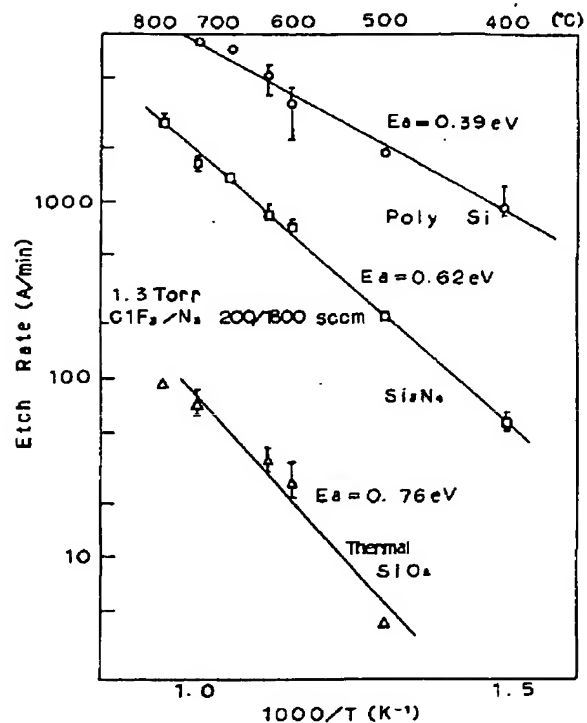
以上説明したように、本発明のクリーニング方法によれば、処理容器等に対してダメージを与えることなく、短時間にかつ効率よく処理容器内部のクリーニングを実施することができる。よって、装置の稼働効率の大幅な向上が図れる。

#### 4. 図面の簡単な説明

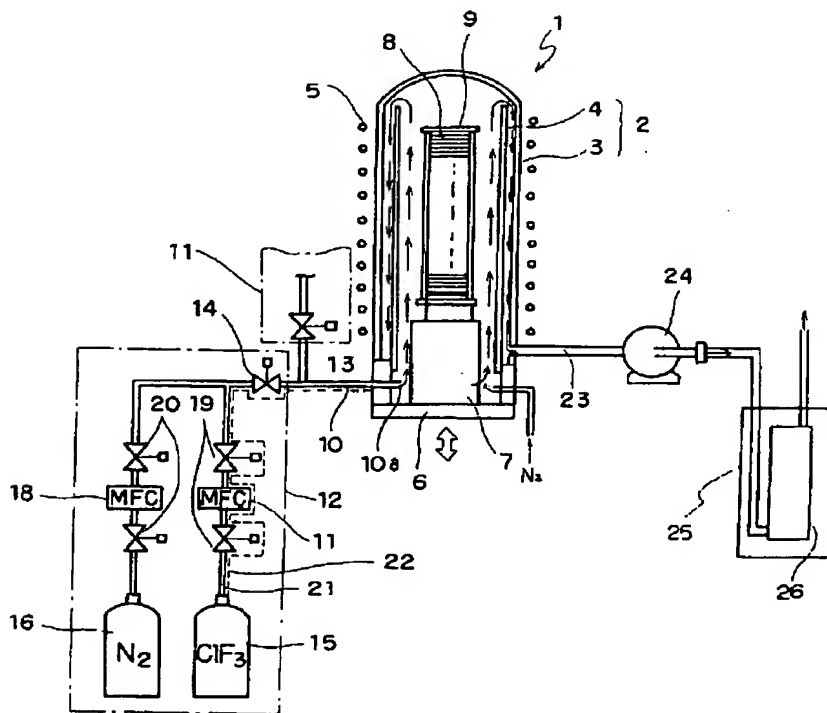
第1図は本発明方法を用いた縦型熱処理装置の概要を示す図、第2図はSi、N<sub>x</sub>とSiO<sub>2</sub>のエッチングレートの温度依存性を示す図である。

1 ……縦型熱処理装置、2 ……反応容器、5 ……加熱ヒータ、8 ……半導体ウェハ、9 ……ウェハポート、10 ……ガス導入管、10a ……ガス吐出部、11 ……反応ガス供給系、12 ……クリーニングガス供給系、13、14 ……切替えバルブ、15 …… $\text{ClF}_3$  ガス供給部、16 …… $\text{N}_2$  ガス供給部、17、18 ……マスフローコントローラ、23 ……排気管、24 ……真空ポンプ。

出願人 東京エレクトロン株式会社  
同 株式会社 東芝  
代理人 弁理士 須山 佐一  
(ほか1名)



第2図



第1図

第 1 頁の続き

⑦発 明 者	宮 崎	伸 治	神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝総合 研究所内
⑧発 明 者	守 屋	孝 彦	神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝総合 研究所内
⑨発 明 者	奥 村	勝 弥	神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝総合 研究所内